

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K04971

研究課題名(和文) グラフェン欠陥構造に現れる局在スピン状態の制御

研究課題名(英文) Localized electronic states of defect structures in graphene

研究代表者

藤井 慎太郎 (Fujii, Shintaro)

東京工業大学・理学院・特任准教授

研究者番号：70422558

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：アセン前駆体の表面重合反応を用いたボトムアップ手法によりジグザグエッジを両端に持つグラフェンナノリボンを合成した。単分子の伝導度計測結果の統計的な解析から、数ナノメートル程度の分子長を示すグラフェンナノリボンは高い電気伝導度を示すことが分かった($>0.1 G_0$, $G_0=2e^2/h$)。また、分子長が数ナノメートル程度のグラフェンナノリボンについて、理論計算を行った。その結果、グラフェンナノリボンに特徴的な局在スピンの相互作用により単分子の電気伝導度が変化すること、そして、グラフェンナノリボンの長さに応じて、局在スピンの相互作用の大きさが変化するため、電気伝導度が変調されることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまで実験的な検証が難しかった、欠陥構造の単離と構造同定に正面から取り組むことで、グラフェンの化学活性の源である局在スピン状態を明らかにした。グラフェンナノ構造を表面に単離することで初めて、高活性な局在スピンを有するグラフェンの物性評価に成功した。本研究の成果は、これまでにないグラフェンエッジ構造に現れる局在スピン状態を利用し電子材料への展開に加え、化学活性、そして水素発生電極材料、酸素還元電極材料としての触媒機能や水素吸蔵機能、炭素磁気機能の開発に寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：Graphene nanoribbons with zigzag edges at both ends were synthesized by a bottom-up method using the surface polymerization reaction of an acene precursor. From the statistical analysis of single molecule conductivity measurement, it was found that graphene nanoribbons with molecular length of several nanometers show high electrical conductivity ($>0.1 G_0$, $G_0=2e^2/h$). Moreover, theoretical calculations were performed for graphene nanoribbons with a molecular length of several nanometers. The single-molecule electrical conductivity of graphene nanoribbons can be remarkably tuned due to the localized spin interaction at the zigzag edges of the graphene nanoribbons, and the magnitude of the localized spin interaction changes depending on the length of the graphene nanoribbons.

研究分野：表面科学

キーワード：ナノグラフェン 電子輸送 プローブ顕微鏡 ブレイクジャンクション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは sp^2 炭素原子がハニカム格子を組んだ単原子膜であり、電荷移動度や機械的強度の高さから次世代のエレクトロニクス材料として盛んに研究されている。近年では、グラフェンに原子状欠陥を導入することで酸素還元能や水素発生能を有する局在スピン状態が発生することから、原子状欠陥構造を有するグラフェンは触媒や燃料電池材料として注目されている。しかし、グラフェンは巨大な分子であり、その化学的単離が不可能であるため、NMR など従来の化学分析法が適用できない。その結果、グラフェン欠陥構造を化学的に同定することは極めて困難であり、グラフェン材料研究の妨げとなっていた。これまで我々はイオンビーム反応や気相反応により作製したグラフェンの欠陥構造を固体表面上に単離し、プローブ顕微鏡による原子レベルの構造・電子物性計測と理論シミュレーションを行うことで、初めてグラフェン欠陥構造の構造と電子物性の解明に成功した。欠陥構造を固体基板上に単離し、分子間相互作用による構造変化を抑制することで、不安定な局在スピンを持つ欠陥構造が作製できることや、グラフェン面内欠陥に特異的な構造ひずみに由来する多様な準安定状態が存在すること、そして多様な準安定状態に応じて局在スピン状態が発現/消失していることを見出している。これまで、多くの研究グループによりグラフェン欠陥構造の酸素還元能、水素発生能、磁性のバルク物性計測が行われてきたが、物性の起源となる欠陥構造に関しては明らかにされていない。グラフェン材料研究に向けて、局在スピン状態の生じるグラフェン欠陥構造の構造同定と物性解明が望まれている。

2. 研究の目的

グラフェンに原子状欠陥を導入することで化学活性や磁性を担う局在スピン状態が発生する。このためグラフェン欠陥構造は触媒材料・燃料電池材料・炭素磁性材料として注目されている。しかし、欠陥構造の単離が不可能であるため、その化学構造を同定し機能を解明することがグラフェン材料研究の課題である。本研究では、グラフェン欠陥構造を表面に単離し、プローブ顕微鏡により原子レベルで構造と電子状態の計測、そして密度汎関数法による理論解析を行うことで欠陥構造に現れる局在スピン状態の化学活性の解明を行う。更に、プローブ顕微鏡により外部摂動を加えることで、準安定な欠陥構造の構造制御を行い、局在スピン状態の制御を目指す。そして、化学活性の源となる欠陥構造を特定し、これまでにないグラフェン材料研究の道筋を開拓する。

3. 研究の方法

これまで我々はイオンビーム反応や気相反応などのトップダウン手法により作製したグラフェンの欠陥構造を固体表面上に単離し、プローブ顕微鏡による原子レベルの直接的構造観察と密度汎関数法シミュレーションを行うことにより、欠陥構造の構造同定と局在スピン状態の解明を行ってきた。本研究課題では、より精密な構造制御を行うために、アセン前駆体の表面特異的な重合反応を用いたボトムアップ手法により、エッジ欠陥を持つグラフェンナノリボンを作製した (Fig. 1)。そして、金(111)表面上に単離されたグラフェンナノリボンについて、超高真空環境下、走査型トンネル顕微鏡法による構造観察とブレイクジャンクション法による単一分子の電子物性計測 (Fig. 2) を行った。

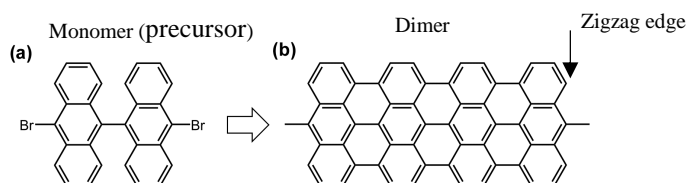


Fig. 1. Scheme of synthesis of graphene nanoribbons from aromatic precursor on Au(111)

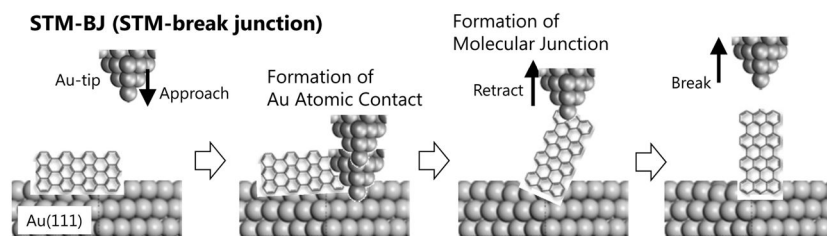


Fig. 2. Schematic illustration of the STM-based break junction technique

4. 研究成果

金(111)表面上に合成されたグラフェンナノリボンについて、走査型トンネル顕微鏡 (STM) 法による構造観察を行ったところ、さまざまな分子長を持つ 1 nm 幅のグラフェンナノリボンが表面反応により合成できることが分かった。また、吸着させる前駆体分子の表面密度を適切に選択することで、分子長が数ナノメートル程度の短いグラフェンナノリボンの合成に成功した。さらに、STM を用いたブレイクジャンクション法を駆使することで、グラフェンナノリボンの輸送特性と局在スピン状態を明らかにした。まず、グラフェンナノリボンを作製した金(111)表面上において、STM 金探針と金(111)表面の間の点接触と破断を繰り返すことで、微小な金電極を作製した。針と表面の間に作製された金電極の間にグラフェンナノリボンを捕捉することで分子接合を形成させた。伝導度計測結果の統計的な解析から、数ナノメートル程度の分子長を示すグラフェンナノリボンは高い電気伝導度を示した ($> 0.1 G_0$)。ここで、 G_0 は量子化コンダクタンス ($G_0 = 2e^2/h$) である。

37,000 回の伝導度計測の結果を積算したヒストグラムを Fig. 3a に示す。伝導度計測結果の統計的な解析からグラフェンナノリボンは約 $0.1 G_0$ と $0.4 G_0$ に伝導度ピークを示すことが分かった。ここで、更に、分子接合のサイズ解析から、分子接合はその伝導度の高い順に 1.6、3.2 nm 程度の長さを有し (Fig. 3b) それぞれ 2 量体と 4 量体の分子長と良い一致を示す事が明らかとなった。

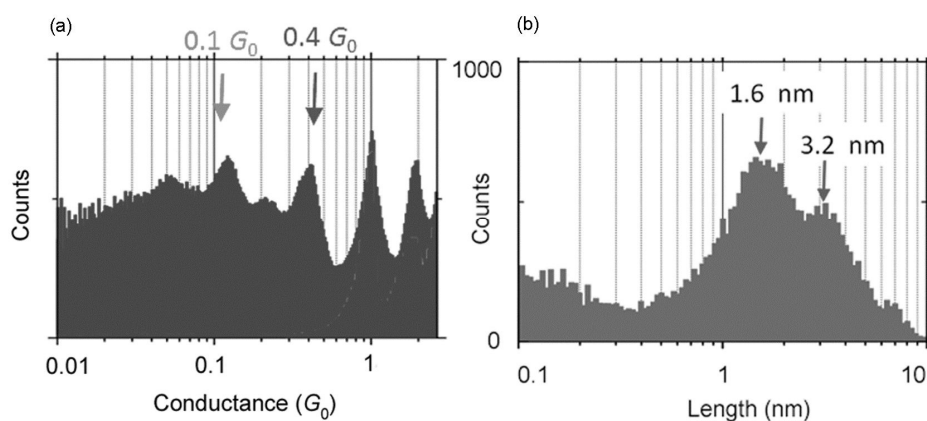


Fig. 3. (a) Conductance histogram of the single-molecule junctions of the graphene nanoribbons. The histogram is constructed from 37,000 conductance traces measured at 50 mV. (b) Length histogram of the single-molecule junctions of the graphene nanoribbons. The histogram is constructed from the data set used in (a). G_0 is the conductance quantum ($G_0 = 2e^2/h = 77.5 \mu\text{S}$). The arrows in (a,b) indicate peak positions.

これまでの研究から、グラフェンナノリボンのジグザグエッジには局在スピン状態が発生することが知られている。分子長が数ナノメートル程度のグラフェンナノリボンでは、両端のジグザグエッジ (Fig. 1b) に存在する局在スピン状態が近接している。このため、両端に存在する局在スピン状態の間で相互作用の発生が期待される。このことを踏まえ、分子長が数ナノメートル程度のグラフェンナノリボンについて、密度汎関数法に基づいた理論計算を行った。その結果、両端のジグザグエッジに局在スピン状態が発生することを理論的に確認した。グラフェンナノリボンに特徴的な局在スピンの相互作用により単分子の電気伝導度が変化すること、そして、グラフェンナノリボンの長さに応じて、局在スピンの相互作用の大きさが変化するため、電気伝導度が変調されることを明らかにした。分子長が 1 nm 程度の短いグラフェンナノリボンでは両端に局在するスピン状態の間に相互作用が働き、スピン状態が数百 mV 程度エネルギー分裂していると考えられる。

以上、ナノカーボンの表面特異的な重合反応を用いたボトムアップ手法によりエッジ欠陥を持つグラフェンナノリボンを合成し、走査型トンネル顕微鏡法とブレイクジャンクション法を駆使することで、グラフェンナノリボンの局在スピン状態の解明に成功した。

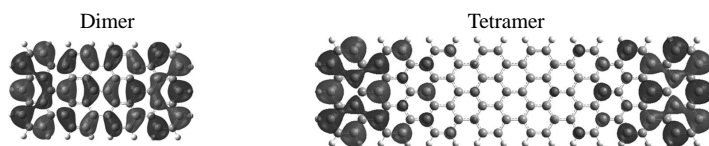


Fig. 4. DFT simulated HOMO distribution of the graphene nanoribbons (Dimer and Tetramer)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計14件（うち査読付論文 14件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 S. Fujii, F. Ishiwari, Y. Komoto, L. Su, Y. Yamagata, A. Kosaka, A. Aiba, T. Nishino, T. Fukushima and M. Kiguchi	4. 巻 58
2. 論文標題 Control of Molecular Orientation in Single-Molecule Junction with Tripodal Triptycene Anchoring Unit: Toward Simple and Facile Single-Molecule Diode	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 35003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab0436	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Iwane, T. Tada, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, T. Nishino, M. Kiguchi, S. Fujii	4. 巻 54
2. 論文標題 Controlling Stacking Order and Charge Transport in pi-Stacks of Aromatic Molecules Based on Surface Assembly	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Commun.	6. 最初と最後の頁 12443-12446
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC06430J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Komoto, Y. Yamazaki, Y. Tamaki, M. Iwane, T. Nishino, O. Ishitani, M. Kiguchi, S. Fujii	4. 巻 13
2. 論文標題 Single Ruthenium Tris Bipyridine Molecular Junction having Multiple Joint Configurations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 1297-1301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201800166	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, and M. Kiguchi	4. 巻 140
2. 論文標題 Fluctuation in Interface and Electronic Structure of Single-Molecule Junctions Investigated by Current versus Bias Voltage Characteristics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 3760-3767
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b13694	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Isshiki, S. Fujii,* T. Nishino, M. Kiguchi*	4. 巻 140
2. 論文標題 Fluctuation in Interface and Electronic Structure of Single-Molecule Junctions Investigated by Current versus Bias Voltage Characteristics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 3760 ~ 3767
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.7b13694	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Isshiki, S. Fujii*, T. Nishino, M. Kiguchi*	4. 巻 20
2. 論文標題 Impact of junction formation process on single molecular conductance	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 7947 ~ 7952
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP00317C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Isshiki, Y. Matsuzawa, S. Fujii*, M. Kiguchi*	4. 巻 9
2. 論文標題 Investigation on Single-Molecule Junction Based on Current-Voltage Characteristics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Micromachines	6. 最初と最後の頁 67
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/mi9020067	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Komoto, S. Fujii, M. Kiguchi	4. 巻 2
2. 論文標題 Single-molecule junction of pi-molecule	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Mater. Chem. Front.	6. 最初と最後の頁 214 ~ 218
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7QM00459A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Koike, S. Fujii*, H. Cho, Y. Shoji, T. Nishino, T. Fukushima*, M. Kiguchi*	4. 巻 57
2. 論文標題 Single-molecule junction of an overcrowded ethylene with binary conductance states	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 03EG05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.03EG05	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Iwane, S. Fujii, M. Kiguchi	4. 巻 17
2. 論文標題 Surface Enhanced Raman Scattering in Molecular Junctions	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 1901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s17081901	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 S. Fujii*, S. Marques-Gonzalez, J. Shin, H. Shinokubo*, T. Masuda, T. Nishino, N. P. Arasu, H. Vazquez*, M. Kiguchi*	4. 巻 8
2. 論文標題 Highly-conducting molecular circuits based on antiaromaticity	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nat. Comm.	6. 最初と最後の頁 15984
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/ncomms15984	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 M. Iwane, S. Fujii, M. Kiguchi	4. 巻 17
2. 論文標題 Molecular diode studies based on a highly sensitive measurement technique	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Sensors	6. 最初と最後の頁 956
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/s17050956	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Y. Komoto, S. Fujii, M. Kiguchi	4. 巻 8
2. 論文標題 Statistical I-V measurements of single-molecule junctions with an asymmetric anchoring group, 1,4-aminobenzenethiol	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.	6. 最初と最後の頁 25007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2043-6254/aa5e24	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Y. Komoto, Y. Isshiki, S. Fujii*, T. Nishino, M. Kiguchi*	4. 巻 12
2. 論文標題 Evaluation of Electronic Structure of the Single-molecule Junction Based on Current-Voltage Measurement and Thermopower Measurement, Application to C60 Single-molecule Junction	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chem. Asian J.	6. 最初と最後の頁 440 ~ 445
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201601392	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計6件(うち招待講演 2件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Shintaro Fujii
2. 発表標題 Single-Molecule Study on Nanocarbon Materials
3. 学会等名 pacsurf2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shintaro Fujii, Masato Koike, Manabu Kiguchi, Yoshiaki Shoji, Takanori Fukushima
2. 発表標題 Charge transport properties of mechanochromic single-molecule junctions
3. 学会等名 ECOSS34 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤井慎太郎, 木口学
2. 発表標題 ナノグラフェンの電子状態と伝導特性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shintaro Fujii, Manabu Kiguchi
2. 発表標題 Single-Molecule Electronic Study on Nanographene
3. 学会等名 ECOSS33 Szeged (Hungary) 2017/8/29 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤井慎太郎
2. 発表標題 ナノグラフェンの単分子計測
3. 学会等名 日本化学会新領域ナノスケール分子デバイス「第7回若手セミナー」大阪2018/01/27 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤井慎太郎, 木口学
2. 発表標題 グラフェンナノリボンの輸送特性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会 船橋, 日本大学理学部 船橋キャンパス 2018/3/23
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----